第 28 卷 第 1 期
2016年 1 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.1
Jan. 2016

稀土添加剂对Ni-Fe合金镀层制备及耐蚀性能的影响

史艳华 郝博雅 南 通 凌佳俊 梁 平 关学雷

辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113001

摘要：采用稀土盐$CeCl_3$为添加剂，通过调整镀液中$CeCl_3$浓度在20#钢基体上电沉积制备Ni-Fe合金镀层。采用SEM，EDS和XRD等表征镀层的结构，采用电化学极化曲线和阻抗谱研究合金镀层在3.5%(质量分数)NaCl溶液中的耐蚀行为。结果表明：稀土添加剂在低pH值酸性体系中极易生成$Ce(OH)_3$溶胶，抑制 (FeOH) 和$Fe(OH)_2$等化合物的生成，其阴极吸附特性与 (FeOH) 的吸附形成竞争，优先吸附于材料表面，从而抑制了Fe的析出；另一方面$CeCl_3$的加入大大提高了电流效率，使镀速增大。当$CeCl_3$的浓度为3 g/L时，镀层中Fe的含量控制在16%左右，获得较好的镀层质量及较好的耐蚀性能。

关键词：稀土添加剂 $CeCl_3$ 电沉积 Ni-Fe合金镀层 耐蚀性

中图分类号：TG146.1, TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)01-0063-05

Influence of Rare Earth Additive on Preparation and Corrosion Resistance of Ni-Fe Alloy Coating

SHI Yanhua, HAO Boya, NAN Tong, LING Jiajun, LIANG Ping, GUAN Xuelei

School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

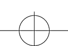
Abstract: The Ni-Fe alloy coating with Ce was electroplated on the 20# steel by adjusting the concentration of $CeCl_3$ in plating solution with the rare earth cerium salt $CeCl_3$ as the additive. The relevant microstructure and corrosion behavior in 3.5% NaCl solution of coatings were studied by means of SEM, EDS and XRD, as well as electrochemical polarization curve and impedance spectroscopy. The results indicate that rare earth additive in acidic bath is extremely favor of the generation of sol $Ce(OH)_3$, but restrains the generation of (FeOH) and $Fe(OH)_2$ etc. With cathodic adsorptive characteristics the adsorption of $Ce(OH)_3$ would compete with the adsorption of (FeOH). The former is preferentially absorpt on the surface of material, which restrains the generation of Fe. On the other hand, the addition of $CeCl_3$ improves the current efficiency greatly, so as to increase the deposition rate. When concentration of $CeCl_3$ is 3 g/L, the coating with better quality and better corrosion resistance would be obtained with the content of Fe controlled to about 16%.

Key words: rare earth additive, $CeCl_3$, electrodeposition, Ni-Fe alloy coating, corrosion resistance

1 前言

Ni-Fe合金镀层具有优良的物理化学性能，集防护、装饰、电学、力学和磁性能于一体[1,2]，节省金属Ni降低制造成本且可在任何导电基体上沉积，因此得以快速发展，并在各种仪表、机械零件和计算机的存储装置等电子、化工、防腐领域应用，具有广阔的

定稿日期：2015-04-07
基金项目：辽宁省教育厅一般项目 (L2013154) 和国家自然科学基金项目 (51175240) 资助
作者简介：史艳华，女，1971年生，博士，副教授
通信作者：史艳华，E-mail：shiyanhua_2010@163.com，研究方向为涂、镀层材料、腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2015.073



应用前景[3,4]。

研究表明：电沉积Ni-Fe合金镀层中适量的Fe含量具有明显细化晶粒的作用，镀层表面致密，孔隙较少，晶粒比纯Ni镀层的晶粒细小，具有较高的耐蚀性[5-7]，而高Fe镀层则耐蚀性较差。因此镀层中Fe含量的可控制备是提高Ni-Fe合金镀层耐蚀性的关键。

近些年来关于镀液中稀土添加剂的研究获得广泛的关注[8-10]，稀土添加剂对于抑制Fe的沉积及提高镀层质量具有较好的促进作用，目前镍基合金电镀研究较多的稀土添加剂有Ce，La和Re等元素的化合物[11,12]。如在Ni-Fe合金镀液中加入少量稀土添加剂 (如氧化镧)，降低了Fe优先沉积的速度，使合金镀层中Fe含量有所降低，细化晶粒，提高镀层的耐蚀性[13]；在Ni-Fe合金镀液中加入少量稀土元素铼，稀土添加剂吸附在阴极表面，增大阴极极化，电镀光亮区范围明显增宽，电流效率增大，镀液分散能力和镀液稳定性提高[14]。可见在镀液中加入稀土添加剂是提高Ni-Fe合金镀层质量有效措施。

本文在Ni-Fe合金镀液中加入少量稀土添加剂$CeCl_3$，通过改变稀土添加剂含量，深入研究稀土添加剂对Ni-Fe合金镀层制备及耐蚀性能的影响规律及机制。

2 实验方法

本研究采用的镀液配方为：$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 1.14 mol/L、$NiCl_2$ 0.19 mol/L、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01 mol/L、H_3BO_3 0.49 mol/L、NH_4Cl 1 mol/L、NaCl 1 mol/L、十二烷基硫酸钠0.01 g/L、$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ 0.4 mol/L、$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 0.5 mol/L、糖精1 g/L、$CeCl_3 \cdot 7H_2O$浓度为0、1.5、3、5 g/L，镀液pH值为2.5 (以上试剂均为分析纯)。

基材为20#钢，试样尺寸：10 mm×15 mm×2 mm，采用XD1723A直流稳压电源和IrTaSn/Ti网状阳极，电镀工艺流程：打磨→水洗→阳极活化→水洗→电镀→水洗→吹干。其中阳极活化工艺：5%硫酸溶液，试样为阳极，活化阳极电流密度为5 $A \cdot dm^{-2}$，活化2 min；电镀工艺：阴极电流密度为6 $A \cdot dm^{-2}$，搅拌速度为250 $r \cdot min^{-1}$，45 ℃恒温电沉积60 min。

采用VEGA3 TESCAN型扫描电镜 (SEM) 观察镀层的微观形貌，采用BRUKER能谱仪 (EDS) 分析镀层成分，采用岛津7000 X射线衍射仪 (XRD) 检测镀层合金的相结构。采用2273电化学工作站传统的三电极体系，工作电极为Ni-Fe合金镀层，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片，在3.5%NaCl溶液中测试极化曲线和电化学阻抗谱，极化曲线的扫描速率为5 mV/s，电化学阻抗谱测试的频率范围为10^5~10^{-2} Hz。

3 结果与讨论

3.1 稀土添加剂$CeCl_3$对Ni-Fe合金镀层结构的影响

镀液中未加入$CeCl_3$时Ni-Fe合金镀速较低，约为1.48 $g \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$，镀液中加入$CeCl_3$后镀速随着$CeCl_3$浓度增大，呈先快速增加后趋于平缓的趋势，最大镀速为6.16 $g \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$。

采用SEM对不同$CeCl_3$浓度下所得镀层的微观形貌进行观察，如图1。镀层的微观形貌差别较大，没有加入稀土添加剂的Ni-Fe合金镀层表面颗粒呈扁平状，轮廓不够清晰，镀层表面较为平坦，包状颗粒数量较少；加入稀土添加剂的Ni-Fe合金镀层表面包状颗粒显著增多，随着$CeCl_3$浓度增加包状颗粒分布更均匀，颗粒更细小、结合更致密，轮廓清晰且边界圆滑。

对不同$CeCl_3$浓度所得镀层进行EDS分析，结果如表1。由表1可见，稀土添加剂对镀层中Fe和Ni含量的影响较大，随$CeCl_3$浓度增加，镀层Ni含量呈增大趋势，Fe含量呈降低趋势，当稀土添加剂为

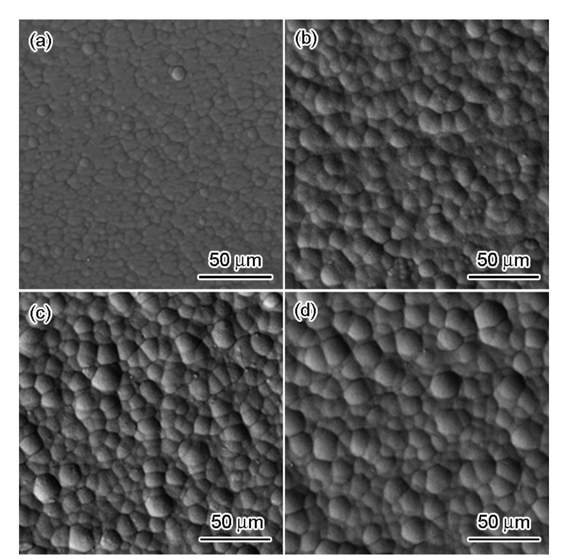


图1 不同$CeCl_3$浓度下所得镀层的SEM像

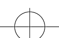
Fig.1 SEM images of plating obtained at different $CeCl_3$ concentrations: (a) 0 g/L, (b) 1.5g/L, (c) 3.0 g/L, (d) 5.0 g/L

表1 不同$CeCl_3$浓度所得镀层的成分

Table 1 Compositions of plating obtained at different $CeCl_3$ concentrations

(mass fraction / %)

$CeCl_3$ / $g \cdot L^{-1}$	Ni	Fe
0	80.11	19.89
1.5	80.82	19.18
3	83.60	16.40
5	83.65	16.35



3~5 g/L时Fe含量降低趋缓，为16.4%左右。分析认为可能是$CeCl_3$浓度增大到3~5 g/L时在材料表面的吸附与Fe的氢氧化物的吸附达到动态平衡所致。在镀层中没有检测到Ce的存在，分析认为Ce的还原电位更负，不能与Ni实现共沉积。

对不同$CeCl_3$浓度所得合金镀层进行XRD分析，如图2所示。由图可见，Ni-Fe合金镀层为晶态结构，包含Ni和Ni_3Fe两相，两相具有相同的晶体结构，异常共沉积的Fe以形成Ni_3Fe相的形式固溶于面心立方Ni基体中。随着镀液中$CeCl_3$浓度增大，镀层中Ni_3Fe合金化合物和Ni的衍射峰均呈先增强后降低的趋势，其中$CeCl_3$浓度为3 g·L^{-1}时衍射峰最强。

3.2 稀土添加剂$CeCl_3$对Ni-Fe合金镀层耐蚀性的影响

3.2.1 电化学极化曲线分析　采用电化学极化曲线研究了不同$CeCl_3$浓度所得Ni-Fe合金镀层在3.5%NaCl中的耐蚀性，如图3。极化曲线拟合后的自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 和自腐蚀电位 (V_{corr}) 见表2。

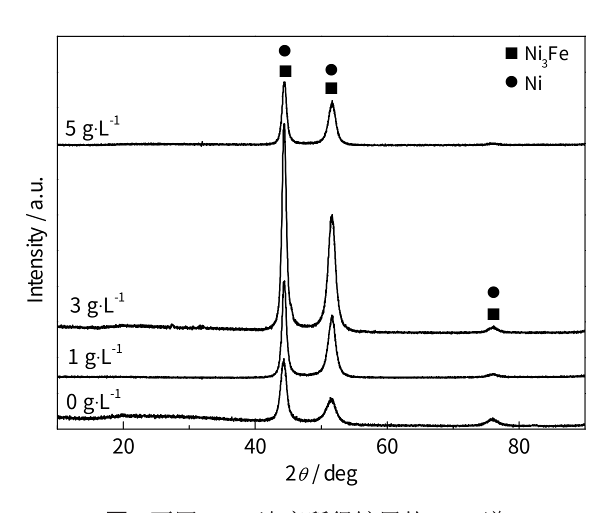


图2 不同$CeCl_3$浓度所得镀层的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of plating obtained at different $CeCl_3$ concentrations

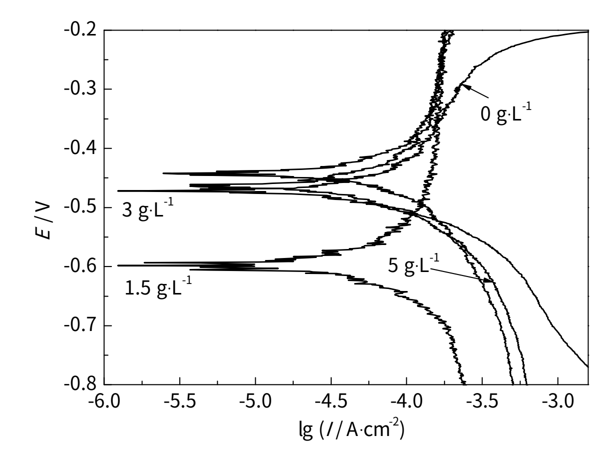


图3 不同$CeCl_3$浓度制备Ni-Fe合金镀层的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Ni-Fe alloy coating obtained at different $CeCl_3$ concentrations

由图表可知，不同条件制备的Ni-Fe合金在3.5%NaCl中的耐蚀性明显不同，当$CeCl_3$浓度较小为1.5 g/L时自腐蚀电位比无稀土添加剂的Ni-Fe合金镀层负移了135 mV，耐蚀性下降；当$CeCl_3$浓度为3 g/L时自腐蚀电位正移，且自腐蚀电流密度显著减小，腐蚀速率是无稀土添加剂镀层的50%，获得了较好的耐蚀性；当$CeCl_3$浓度为5 g/L时自腐蚀电位变化不大，自腐蚀电流密度有所减小。

3.2.2 电化学阻抗谱分析　采用电化学阻抗谱研究了不同条件制备的Ni-Fe合金镀层在3.5% NaCl溶液中的微观电化学行为，由电化学阻抗谱Nyquist图 (图4) 可见：不同条件下制备的镀层均由单一的容抗弧组成，即只有一个时间常数；对其中$CeCl_3$浓度为3 g/L所制镀层的Bode图 (图5) 进行观察，在相位角φ对lg$f$曲线上只出现一个峰，由双电层电容的容抗弧所引起；在$|Z|$和lg$f$曲线上出现2个平台，低频平台对应溶液电阻R_s和电荷转移电阻R_t，高频平台对应溶液电阻R_s。因此，采用ZSimpWin软件$R_s(QR_t)$等效电路对阻抗谱图进行拟合，拟合后的电化学参数如表3所示，其中Q为常相位角元件，n为材料表面的弥散系数。

由表3可知，镀液中加入稀土添加剂不同程度上改变了镀层表面的电荷转移电阻，当镀液中含

表2 不同$CeCl_3$浓度制备Ni-Fe合金镀层的I_{corr}和V_{corr}

Table 2 I_{corr} and V_{corr} of Ni-Fe alloy coating obtained at different $CeCl_3$ concentrations

$CeCl_3$ / g·L^{-1}	I_{corr} / μA·cm^{-2}	V^- / mm·a^{-1}	V_{corr} / mV
0	5.71	0.067	−449.42
1.5	3.04	0.036	−584.92
3.0	2.72	0.032	−433.01
5.0	3.89	0.046	−449.51

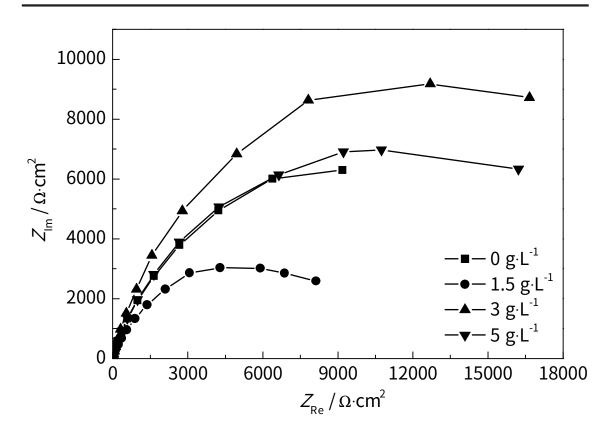


图4 不同Ni-Fe合金镀层电化学阻抗谱的Nyquist图

Fig.4 Nvquist plots for electrochemical impedance spectra of Fe-Ni alloy obtained in different condition

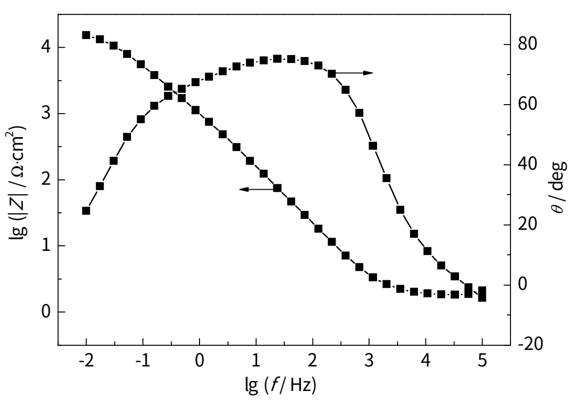


图5 镀层阻抗谱的Bode图

Fig.5 Bode plot of coating impedance spectroscopy plating ($CeCl_3$ concentration was 3 g/L)

表3 由图4拟合得到的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters obtained from Fig.4

$CeCl_3$ g·L^{-1}	R_s Ω·cm^{-2}	Q μF·cm^{-2} 10^{-4}	n	R_t Ω·cm^{-2}
0	6.331	1.682	0.830	15080
1.5	1.590	2.092	0.804	8329
3	1.166	2.441	0.821	25480
5	6.386	1.736	0.820	18120

$CeCl_3$较少时，阻值降低，镀层耐蚀性下降；当浓度增大到3 g/L时，阻值最大，此后随$CeCl_3$浓度增大，阻值有所下降。该实验结果与极化曲线的实验结果相一致。

3.3 讨论

从前面实验结果可以看出，稀土添加剂$CeCl_3$的加入一方面有效地抑制了Fe的沉积，将镀层中Fe的含量控制在16%左右，比无稀土添加剂镀层的铁含量 (19.89%) 降低了3.49%，获得更均匀致密的镀层和好的耐蚀性能；另一方面大大提高了电沉积的电流效率，显著增大镀速。

稀土添加剂$CeCl_3$能够抑制Fe的沉积，主要是影响了Fe沉积的控制步骤。Ni-Fe合金电镀是异常共沉积的典型例子，其中Fe的标准还原电位为−0.44 V，Ni的标准还原电位为−0.25 V，活泼Fe的标准电位比Ni负，但却优先析出，造成尽管镀液中Fe/Ni原子比很小，但镀层中Fe/Ni原子比却较大的现象视为异常共沉积。目前对Ni-Fe合金异常共沉积的研究较多，其中对Ni的沉积过程观点较为统一，Ni的沉积主要分为水合化、吸附和放电三步进行，如式 (1)~(3)：

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \quad (1)$$

$$NiOH^+ + e \rightleftharpoons (NiOH)ad \quad (2)$$

$$(NiOH)ad + H^+ + e \rightleftharpoons Ni + H_2O \quad (3)$$

目前对Fe的异常沉积的机理尚未统一，主要有膜吸附机理、中间产物吸附理论、电化学动力学机理、以及将电化学与电结晶过程相结合等4种观点[15,16]。本论文认为在低pH值镀液体系中中间产物吸附理论和电化学与电结晶过程相结合更合理，但不管哪种观点，中间产物FeOH的生成与吸附都是必须步骤。由$CeCl_3$的物化性质可知，$CeCl_3$在pH值约为0.8~1.2的条件下就能与H_2O生成$Ce(OH)_3$溶胶，而Fe^{2+}水合化生成$Fe(OH)_2$的pH值约为4.5~7，即$Ce(OH)_3$溶胶在低pH值酸性体系中极易生成，能够大大抑制 (FeOH)、$Fe(OH)_2$等化合物的生成，且$Ce(OH)_3$溶胶具有阴极吸附特性，与 (FeOH) 的吸附形成竞争，优先吸附于材料表面，从而抑制Fe的析出。

同时由于$Ce(OH)_3$溶胶的阴极吸附，增大了阴极极化，使Ni析出具有较大过电位，增加了电沉积动力，使得结晶细致，结合致密，提高了镀层质量，同时也增大了析氢的过电位[17]，抑制析氢反应，从而提高了电流效率。

4 结论

(1) 稀土添加剂$CeCl_3$一方面有效地抑制了Fe的沉积，将镀层中Fe的含量控制在16%左右，获得较好的镀层质量；另一方面大大提高了电流效率，使镀速增大。

(2) 获得耐蚀性好的Ni-Fe合金镀层的最佳工艺：$CeCl_3$浓度3 g/L，阴极电流密度6 A/dm^2，搅拌速度250 r/min、45 ℃，电沉积60 min。

(3) $Ce(OH)_3$在低pH值酸性体系中极易生成，能够大大抑制 (FeOH)、$Fe(OH)_2$等化合物的生成，其阴极吸附特性与 (FeOH) 的吸附形成竞争，优先吸附于材料表面，从而抑制了Fe的析出。

(4) $Ce(OH)_3$吸附增大阴极极化，使Ni析出具有较大过电位，增加了电沉积的动力，提高了镀层质量；同时增大析氢过电位，提高了电流效率。

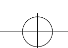
参考文献

[1] Su X H, Qiang C W. Influence of pH and bath composition on properties of Ni-Fe alloy films synthesized by electrodeposition [J]. Bull. Mater. Sci., 2012, 35(2): 183

[2] Srimathi S N, Mayanna S M. Electrolytic preparation of Fe-Ni alloy [J]. J. Mater. Sci. Lett., 1985, 4: 904

[3] Li H Q. Ebrahimi FI Synthesis and characterization of electrodeposited nano crystalline nickel-iron alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2003, A347: 93

[4] Kielin V C. Parameters influencing the electro deposition of Ni-Fe



alloys [J]. Surf. Coat. Technol., 1997, 96: 135

[5] 杜金强, 何宇廷, 于志明等. 不同铁含量的镍铁合金镀层耐蚀性能比较 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(9): 700

[6] 史艳华. Fe^{2+}浓度对20号钢表面电镀Fe-Ni合金镀层的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(3): 313

[7] Giallonardo J D, Avramovic C G, Palumbo G, et al. Microstrain and growth fault structures in electrodeposited nanocrystalline Ni and Ni-Fe alloys [J]. J. Mater. Sci., 2013, 48: 6689

[8] 陈道琪, 范洪远. 稀土在铝合金表面处理中的应用及研究进展 [J]. 表面技术, 2007, 36(3): 58

[9] 张玉峰. 稀土Fe/W-P-Ce合金复合刷镀导层沉积速度的研究 [J]. 表面技术, 2006, 35(4): 53

[10] 姜鹏, 陈阵, 何素琼. 柠檬酸盐体系电镀稀土Sn-Ni合金 [J]. 金属制品, 2010, 36(3): 26

[11] 杨余芳, 龚竹青, 邓丽元等. Ni-Fe合金电镀的研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(5): 23

[12] 王保玉. 稀土在镍铁合金电沉积中的作用 [J]. 材料保护, 1998, 3l(1): 12

[13] 朱龙章, 陈霞, 顾卫星. 稀土镧对镍-铁合金镀层铁含量及耐蚀性的影响 [J]. 电镀与精饰, 1994, 16(6): 4

[14] 郭鹤桐, 刘淑兰, 柴建军等. 稀土添加剂对镍铁合金镀液性能的影响 [J]. 电镀与精饰, 1993, 15(2): 6

[15] Yin K M, Lin B T. Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel [J]. Surf. Coat. Technol., 1996, 78: 205

[16] 李平, 许家园, 周绍民. 镍铁异常共沉积研究 [J]. 物理化学学报, 1989, 5: 693

[17] 孟宪玲, 杨化滨, 王军红等. 稀土氧化物对二次锌电极性能的影响 [J]. 电化学, 2005, 11: 58

